

## 要旨

第1回科学技術フォーラム「新金属・超電導」

1987年9月18日於：神奈川大学

### 1. 酸化物高温超電導体

伊原英雄(工業技術院電子技術総合研究所主任研究官)

超電導とは、ある種の物質を冷却して行くと、直流電圧の下での電気抵抗が突然零の状態になる(この性質を完全導電性ということ)。この時、同時に外部磁界と反対方向に磁化する(この性質を完全反磁性という)。超電導状態では電流が流れてもエネルギー損失は起らない。銅などの常電導材料よりも格段に高性能な導電材料である。この完全導電性の応用分野として、超電導送電、超電力電力貯蔵、高磁場発生用超電導磁石などがある。完全反磁性の応用分野としては磁気浮上、磁気シールドなどがある。この他、磁束量子化の応用分野としてフラクソンデバイスが考えられる。ジョセフソン効果の応用分野として、超高速コンピュータ用デバイス、放射線センサ、電磁波センサなどが考えられる。また、エネルギーギャップの応用分野として、半導体ハイブリッド素子、赤外線センサなどが考えられる。

超電導体は、元素超電導体、合金超電導体、化合物超電導体、その他有機物を含めた超電導体などに分類される。それらの代表的な物質の特性は講演資料に表示されている。これらの材料のうち実用化されているものは・Pb合金・Nb・NbTi、Nb<sub>3</sub>Sn、V<sub>3</sub>Gaなど僅かである。今後期待がもてる材料は・線材としてNb<sub>3</sub>Al、Nb<sub>3</sub>Ge、Nb<sub>3</sub>(Al<sub>1-x</sub>Gex)、NbN、PMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>などであり・エレクトロニクス素子材料としてNbN、Nb<sub>3</sub>Ce・BaPb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>O<sub>3</sub>などである。ここでは、高Tc酸化物超電導体に焦点を絞って述べる。

常温以上に於て超電導とみられる現象を観測している研究は、現在7、8箇所で行なわれている。その中でも、電子総合研究所に属する演者らのグループの研究は、既に発表されたTc=65 (338K)にもみられるように、高温超電導体の研究では世界のトップクラスにある。世界の常温超電導体は、組成の上ではいずれもCuOを主体とし、それにY、Sc、Ba、Srなどを含んでいる点で共通している。65 (338K)超電導体については、67 (340K)近辺での電圧-電流間の非線型特性も観測されている。

高温超電導体の研究における第一の問題は、超電導機構の解明である。これについてはまだ実現をみていないが、d殻電子が励起されてdホールの作り、これが超電導をひき起す電子間引力のもとと考えている。3価のCu<sup>2+</sup>だけでなく、Cuの2価、3価の価数のゆらぎ(Cu<sup>2+</sup>=Cu<sup>3+</sup>)が重要な役割を果たしていると考えられる。この他、例えばエキシトン機構、プラズモン機構、アンダーソン(resonating valence-bond)モデル、パイポーラモデルなどが提案されている。一日も早い解明が望まれる。

次ぎに再現性と安定性の問題がある。再現性については、まだ確立されるまでには至っていない。安定性については10日間程度にわたっては安定であったことが確認されている。水とCO<sub>2</sub>が劣化の原因であると思われるのでコーティング等により劣化を防ぐことも考えられる。

以上を踏まえ、今後の研究の方向として、新しい物質系の探索と超電導体の作製法の研究が必要である。CuOに代わる新しい物質は何か。CuとOは地球上に豊富にある。これ程多くなくても、将来の実利用の時代が来たとき、資源量の上で問題を生じない素材を見つける必要がある。作製上の問題としては、特にエレクトロニクスに応用する場合、加熱(焼

く)温度をできるだけ低くしたい。高温ではデバイス自体を破損したり、他に悪影響を及ぼすからである。この点でも研究が必要である。

## 11. 希土類水素吸蔵合金の電池への応用

岩倉千秋(大阪大学工学部助教授)

近年、金属水素化合物(水素吸蔵合金)が新しいエネルギー変換、貯蔵材料として注目されており、その利用開発研究が盛んに行われている。ここでは金属-水素二次電池を取り上げ、その開発の現状と問題点を述べる。

最も代表的な金属酸化物-水素二次電池はニッケル-水素電池である。その基本的構成はニッケル極、セパレータ及び白金触媒付水素ガス拡散電極を組み合わせたものであり、いくつかの単電池を集積したスタックを高圧水素雰囲気下で耐圧容器内に保持してある。この種の電池は元来宇宙探索、衛星用に開発されたもので、多くの長所をもっているが、最大の欠点は30～50気圧の高圧水素を使用することである。

そこで、金属水素化合物の形で水素を化学的に貯蔵させることにより電池の内圧や体積を減少させようとする試みが数多くなされ、一応の成果が挙げられている。このような利用法の場合における問題点の一つは、電池に使用した合金の劣化である。LaNi<sub>5</sub>を使用したニッケル-水素電池や銀-水素電池についての研究結果では、合金の劣化の程度には使用条件によって著しい相違が見出される。LaNi<sub>5</sub>の劣化は充放電のサイクル条件に依存し、深いサイクリングは金属の消耗(酸化或は不動態化)によってかなり速やかに合金を劣化させるが、浅いサイクリングは激しい劣化をもたらさないことが分かった。

水素吸蔵合金を電池の可逆水素電極として利用する試みは多い。この場合には、単に水素ガスの貯蔵を目的とする場合に比べて、耐酸化性が大きく、電解液中で化学的に安定であること、広い温度域にわたって電気化学容量が大きいこと、触媒活性が高く、電極反応の可逆性が良いこと、長い充放電サイクルにわたって合金の劣化がないこと、など更にきびしい条件が要求される。

可逆水素電極の合金材料として最もよく取り上げられているのはLaNi<sub>5</sub>である。初期の研究では100mAh/g程度の容量となっていたが、最近の研究では300mAh/g以上が普通である。LaNi<sub>5</sub>極の水素貯蔵容量の低下の原因の一つは充電末期や過充電時にニッケル極で発生した酸素がセパレータやガス相を経て移動してくることである。LaNi<sub>5</sub>と反応する前にその酸素を水素或は水と再結合させるために、白金黒或は炭素電極を使用することによって合金の劣化をかなり抑制することができる。

LaNi<sub>5</sub>系合金電極の充放電サイクルに伴う容量低下は、水素吸蔵時における格子の膨張率が小さいほど劣化が遅い。初期容量はLaNi<sub>5</sub>より低いサイクル寿命が飛躍的に改善された多成分系合金が開発された。電極はこれらの合金粉末とその4倍量の銅粉末を圧縮成形して作られるが、これを用いた密閉型ニッケル-水素電池は1000回以上のサイクル寿命をもっている。多量の銅粉末の使用は電池のエネルギー密度を低下させる難点があるとはいえ、電池用水素吸蔵合金の開発に一つの指針を与える研究である。

最近、松下と東芝からMmNi<sub>5</sub>-xMx系合金を用いた完成度の高い密閉型ニッケル-水素電池が発表された。これらの電池は300～400サイクル以上でも高い容量を保持している。この種の電池を更に高性能化するには酸化劣化の起り難い合金の開発が課題となる。演者らは大工試との共同研究で水素吸蔵合金粉末の表面を銅の薄膜で被覆してマイクロカプセル化すると負極の特性が向上することを見出した。

水素吸蔵合金を用いる電池の実用化には、厳しい電池環境や使用条件に耐え得る性能のより優れた安価な合金の開発が最も重要な課題であり、同時に合金の劣化機構を含む基礎研究も必要である。今後、固-気相系での豊富なデータを役立てながら新しい合金を開発する方向に進むとともに、現存する合金の電気化学特性を改善する方向に進むことが考えられる。